



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 44 19 898 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 07 C 45/49**  
C 07 C 47/02  
B 01 J 31/18

②1 Aktenzeichen: P 44 19 898.1  
②2 Anmeldetag: 7. 6. 94  
④3 Offenlegungstag: 15. 12. 94

DE 44 19 898 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1

10.06.93 JP P 138630/93

⑦1 Anmelder:

Mitsubishi Kasei Corp., Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:

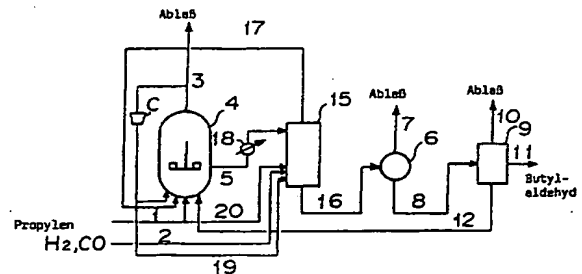
ter Meer, N., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Müller, F.,  
Dipl.-Ing., 81679 München; Steinmeister, H.,  
Dipl.-Ing.; Wiebusch, M., 33617 Bielefeld; Urner, P.,  
Dipl.-Phys. Ing.(grad.); Merkle, G., Dipl.-Ing. (FH),  
Pat.-Anwälte, 81679 München

⑦2 Erfinder:

Mori, Tomoyuki, Kurashiki, Okayama, JP; Ueda,  
Akio, Kurashiki, Okayama, JP; Fujita, Kouichi,  
Kurashiki, Okayama, JP

⑤4 Verfahren zur Herstellung eines Aldehyds

⑤7 Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Aldehyds, umfassend die Umsetzung eines Olefins mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in einer Hydroformylierungsreaktionszone in Gegenwart eines Rhodiumkatalysators mit einer Organophosphorverbindung als einem Liganden, dadurch gekennzeichnet, daß eine aus der Hydroformylierungsreaktionszone abgezogene Reaktionslösung, welche ein nichtumgesetztes Olefin, ein Aldehydprodukt und den Katalysator enthält, im Gegenstrom mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in einem Kontaktturm in Berührung gebracht wird, um das nichtumgesetzte Olefin ohne wesentliche Desaktivierung des Rhodiumkatalysators abzutrennen und rückzugewinnen, und daß das rückgewonnene, nichtumgesetzte Olefin zusammen mit dem Kohlenmonoxid und dem Wasserstoff der Hydroformylierungsreaktionszone zugeführt wird.



DE 44 19 898 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 94 408 050/420

9/39

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren der Hydroformylierung, welches das Umsetzen eines Olefins mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in einer Hydroformylierungsreaktionszone in Gegenwart eines Rhodiumkatalysators mit einer Organophosphorverbindung als einem Liganden umfaßt. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Hydroformylierung eines Olefins, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß ein nichtumgesetztes Olefin in wirtschaftlicher und ökonomischer Weise aus einer aus der Hydroformylierungsreaktionszone ohne wesentliche Desaktivierung des Rhodiumkatalysators abgezogene Reaktionslösung rückgewonnen und das rückgewonnene, nichtumgesetzte Olefin der Hydroformylierungsreaktionszone zugeführt wird.

Bei einem bekannten Verfahren wird die Hydroformylierungsreaktion eines Olefins in Gegenwart eines Rhodiumkatalysators durchgeführt. Weiterhin sind verschiedene Verfahren zur Abtrennung eines nichtumgesetzten Olefins, eines Aldehydprodukts und des Katalysators aus der Reaktionslösung der Hydroformylierung beschrieben worden.

Beispielsweise werden gemäß der JP-A-125 103/1977 ein nichtumgesetztes Olefin, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und ein Aldehydprodukt durch ein Gas-Abstreifreaktionssystem mittels eines Einstufen-Komplettmisch-tanks gestrippt, deren Dampfmischung gekühlt und dann der Flash- bzw. Entspannungs-Abtrennung unterzogen, um das Aldehydprodukt von dem nicht umgesetzten Olefin, Wasserstoff und Kohlenmonoxid abzutrennen. Es wird beschrieben, daß der Hauptanteil des das abgetrennte, nichtumgesetzte Olefin enthaltenden Gasstroms der Reaktionszone rückgeführt wird.

Jedoch ist es in einem solchen Fall offensichtlich unmöglich, das Olefin nur durch die Flash-Abtrennung vollständig abzutrennen, da das Olefin eine große latente Wärme für die Destillation besitzt, so daß ein wesentlicher Verlust des Olefins auftritt.

Um einen solchen wesentlichen Verlust eines Olefins zu verhindern, beschreibt die JP-A-101 633/1991 ein Verfahren zur Rückgewinnung eines Olefins mittels einer Scrubber- bzw. Gaswäscher-Installation. Bei einem solchen Rückgewinnungsverfahren werden jedoch das Olefin und Aldehyde durch eine gestrippte Katalysatorlösung absorbiert und der Reaktionsapparat rückgeführt, wodurch erwartet wird, daß Produkte mit hohem Siedepunkt, wie etwa durch Selbstkondensation von Aldehyden oder Estern gebildete Dimere und Trimere, zunehmen.

Weiterhin beschreibt die JP-A-70 634/1984 ein Verfahren zur Herstellung eines Aldehyds, umfassend die Umsetzung eines Olefins mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart einer wasserlöslichen Rhodiumphosphin-Komplexverbindung, bei dem als Verfahren zur Rückgewinnung eines nichtumgesetzten Olefins ein Stripping-Turm mittels eines synthetischen Gases angewandt wird. Bei diesem Verfahren wird jedoch die Katalysatorlösung in einem Wassertank in der Wasserphase-organische Phase-Abtrennungsstufe vor der Einführung in den Stripping-Turm abgetrennt, so daß daher die Katalysatorlösung nicht in wesentlichen Mengen enthalten ist.

Weiterhin beschreibt die japanische PCT-Veröffentlichung Nr. 502 449/1991 ein Verfahren, bei dem mindestens ein Teil des Stroms des Hydroformylierungs-Reaktionsprodukts mit Kohlenmonoxid und einer wasserstoffzuführenden Substanz innig in Berührung gebracht wird. Bei diesem Verfahren wird jedoch der Strom des Reaktionsprodukts als ein Dampfstrom vom oberen Bereich des Reaktors abgezogen, so daß daher der Katalysator nicht in dem Strom des Reaktionsprodukts enthalten ist.

Andererseits beschreibt J. Chem. Soc. (A), 1968, Seite 2660f, daß durch Kontaktieren von Kohlenmonoxid und Wasserstoff mit einem Rh-Hydrid-Komplex unter atmosphärischem Druck bei Raumtemperatur ein Dimer gebildet wird, wodurch eine Zerstörung der Aktivität des Rh-Katalysators erwartet wird.

Somit ist ein Verfahren zur Rückgewinnung eines nichtumgesetzten Olefins ohne Verringerung der katalytischen Aktivität aus einem Reaktionsproduktstrom, welcher eine Katalysatorlösung enthält, wie bei einem beispielsweise im US-Patent 4 148 830 beschriebenen Flüssigkeits-Zirkulationsprozeß, nicht bekannt geworden.

Mittels herkömmlichen Techniken war es schwierig, ein nichtumgesetztes Olefin mittels eines Gegenstrom-Kontaktturms rückzugewinnen, wenn die Hydroformylierungsreaktion in Gegenwart eines Rh-Katalysators in einem Flüssigkeits-Zirkulationsverfahren durchgeführt wird, bei dem eine von der Reaktionszone abgezogene Reaktionslösung eine Katalysatorlösung enthält, da eine Zerstörung der Aktivität des Rh-Katalysators resultiert.

Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur wirtschaftlichen und effizienten Rückgewinnung eines nichtumgesetzten Olefins ohne wesentliche Desaktivierung des Katalysators in einem Gegenstrom-Kontakturm bei einem solchen Flüssigkeits-Zirkulationsverfahren zur Verfügung zu stellen.

Dieses Ziel wird gemäß der Erfindung durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 erreicht. Vorteilhafte Ausführungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen angegeben.

Die Erfinder der vorliegenden Anmeldung haben umfangreiche Untersuchungen hinsichtlich der obengenannten Probleme durchgeführt, wobei sich als Ergebnis gezeigt hat, daß es möglich ist, diese Probleme zu lösen, indem die aus der Hydroformylierungsreaktionszone abgezogene Reaktionslösung im Gegenstrom mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff, welche in die Hydroformylierungsreaktionszone einzuführen sind, innig unter speziellen Betriebsbedingungen in Berührung gebracht wird. Die vorliegende Erfindung ist auf Grundlage dieser Erkenntnisse vervollständigt worden.

Die vorliegende Erfindung sieht somit ein Verfahren zur Herstellung eines Aldehyds vor, umfassend die Umsetzung eines Olefins mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in einer Hydroformylierungsreaktionszone in Gegenwart eines Rhodiumkatalysators mit einer Organophosphorverbindung als einem Liganden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß eine aus der Hydroformylierungsreaktionszone abgezogene Reaktionslösung, welche ein nichtumgesetztes Olefin, ein Aldehydprodukt und den Katalysator enthält, im Gegenstrom mit

Kohlenmonoxid und Wasserstoff in einem Kontakturm in Berührung gebracht wird, um das nichtumgesetzte Olefin ohne wesentliche Desaktivierung des Rhodiumkatalysators abzutrennen und rückzugewinnen, und daß das rückgewonnene, nichtumgesetzte Olefin zusammen mit dem Kohlenmonoxid und dem Wasserstoff der Hydroformylierungsreaktionszone zugeführt wird.

Fig. 1 zeigt ein Fließdiagramm für Beispiele und Vergleichsbeispiele, worin die Bezugsziffer 4 einen Reaktor vom Rührtank-Typ, die Ziffer einen Gas-Flüssigkeits-Separator, die Bezugsziffer 9 einen Aldehyd-Abtrennungsturm, die Bezugsziffer 15 einen Gegenstrom-Kontakturm, die Bezugsziffer 18 einen Wärmeaustauscher und C einen Kompressor angeben.

Nachfolgend wird die Erfindung näher erläutert.

Hinsichtlich des bei der vorliegenden Erfindung zu verwendenden Olefins gibt es keine kritische Beschränkung, wobei ein einzelnes Olefin oder eine Olefinmischung eingesetzt werden kann. Bevorzugte Olefine sind jedoch solche mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen oder deren Mischungen. Das am meisten bevorzugte Olefin ist Propylen. Weiterhin kann ein Ausgangsmaterial mit geringer Olefinreinheit, wie etwa ein solches, welches andere Kohlenwasserstoffe als Olefin enthält, wie etwa Paraffine, ebenso in geeigneter Weise eingesetzt werden.

Das Olefinausgangsmaterial kann gewöhnlicherweise ohne irgendeine spezielle Vorbehandlung verwendet werden. Jedoch ist es möglich, ein solches einzusetzen, welches einen Schwefelgehalt oder Halogengehalt, welche als Katalysatorgift bekannt sind, aufweisen, oder Diene und Triene oder Peroxide, welche durch herkömmliche Verfahren, wie Adsorption, Extraktion, Destillation, Wärmebehandlung oder Abtrennung mittels Membranen, entfernt worden sind.

Als Katalysator wird ein Rhodiumkatalysator mit einer Organophosphorverbindung als einem Liganden eingesetzt. Die organische Phosphorverbindung kann beispielsweise ein Trialkylphosphin, wie etwa Tributylphosphin oder Trioctylphosphin, ein Triarylphosphin, wie Triphenylphosphin, Tritolylphosphin oder ein Triarylphosphin, bei dem Wasserstoff einer Phenylgruppe durch eine Sulfonsäuregruppe oder ein Halogen substituiert ist, ein Tricycloalkylphosphin, wie Tricyclohexylphosphin, ein Alkylarylphosphin, wie Monobutyldiphenylphosphin oder Dipropylphenylphosphin, ein Cycloalkylarylphosphin oder ein Alkylcycloalkylphosphin sein. Weiterhin kann ein Trialkylphosphit, ein Triarylphosphit, wie Triphenylphosphit oder Trinaphthylphosphit, welche einen Substituenten aufweisen können, oder ein Alkylarylphosphit ebenso eingesetzt werden. Insbesondere können Verbindungen erwähnt werden, welche in den US-Patenten 3 415 906, 4 599 206, 4 351 759, 4 748 261, 4 567 306, 5 235 113 und 5 227 532 beschrieben sind. Jedoch ist die vorliegende Erfindung nicht durch den Typ der Organophosphorverbindung beschränkt.

Es können zwei oder mehrere Vertreter aus diesen Organophosphorverbindungen als gemischte Liganden verwendet werden. Weiterhin kann die vorgenannte Organophosphorverbindung in Kombination mit einer fünfwertigen Organophosphorverbindung, wie etwa Triphenylphosphinoxid, verwendet werden.

Als Rhodiumquelle kann ein organisches Salz wie Rhodiumacetylacetonat oder Rhodiumacetat, ein anorganisches Salz, wie Rhodiumnitrat oder ein Oxid, wie Rhodiumoxid ebenso verwendet werden, zusätzlich zu einem Rhodiumkomplex, wie Hydridcarbonyltris(triphenylphosphin)rhodium oder Acetoxy-bis(triphenylphosphin)rhodium. Rhodium kann direkt dem Hydroformylierungsreaktor zugeführt werden. Es ist jedoch ebenso möglich, daß Rhodium zusammen mit einem Liganden aus einer Organophosphorverbindung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter einer erhöhten Temperatur und Druck in einem Lösungsmittel außerhalb des Reaktors behandelt wird, um vorausgehend eine Katalysatorlösung herzustellen. Das Lösungsmittel für die Herstellung dieses Katalysators wird gewöhnlicherweise aus den Lösungsmitteln für die Reaktion, welche nachfolgend beschrieben werden, ausgewählt. Ein solches Lösungsmittel muß jedoch nicht notwendigerweise das gleiche Lösungsmittel wie für die Reaktion sein. Hinsichtlich den Bedingungen für die Herstellung des Katalysators beträgt die Rhodiumkonzentration gewöhnlicherweise ein paar ppm bis ein paar Gew.-%, beträgt das Molverhältnis des Liganden aus der Organophosphorverbindung zu Rhodium gewöhnlicherweise  $P/Rh = 1$  bis 10 000, die Temperatur beträgt 60 bis 200°C, der Druck liegt bei atmosphärischem Druck bis 196 barG (200 kg/cm<sup>2</sup>G) und die Behandlungszeit liegt innerhalb eines Bereichs von ein paar Minuten bis einige Dutzend Stunden.

Die obige Behandlung kann in einem diskontinuierlichen oder einem kontinuierlichen System durchgeführt werden.

Als Lösungsmittel für die Hydroformylierungsreaktion kann das Olefin selbst verwendet werden oder es können das resultierende Aldehyd oder Substanzen mit hohem Siedepunkt, welche als Nebenprodukte erzeugt werden, als Lösungsmittel eingesetzt werden. Weiterhin kann ebenso ein Lösungsmittel verwendet werden, welches in der Lage ist, den Katalysator aufzulösen und welches keine nachteiligen Effekte auf die Reaktion ausübt, beispielweise ein aliphatischer Kohlenwasserstoff, wie etwa Hexan oder Octan, ein aromatischer Kohlenwasserstoff, wie Toluol oder Xylol, ein alicyclischer Kohlenwasserstoff, wie Cyclohexan, ein Alkohol, wie Butanol, Octanol, Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, ein Ether, wie Trigrim oder Tetragrim, ein Ester, wie Dioctylphthalat oder Wasser. Hinsichtlich den Hydroformylierungsreaktionsbedingungen betragen gewöhnlicherweise der Wasserstoffpartialdruck 0,098 bis 196 barG (0,1 bis 200 kg/cm<sup>2</sup>G), der Kohlenmonoxidpartialdruck 0,098 bis 196 barG (0,1 bis 200 kg/cm<sup>2</sup>G), der Gesamtdruck von einigen bar bis 294 barG (300 kg/cm<sup>2</sup>G), das Verhältnis von Wasserstoffpartialdruck/Kohlenmonoxidpartialdruck = 0,1 bis 10, die Temperatur 60 bis 200°C, die Rhodiumkonzentration von einigen wenigen ppm bis einigen wenigen Gew.-%,  $P$  (in der Organophosphorverbindung des Liganden)/ $Rh = 1$  bis 10 000 (Molverhältnis) und die Reaktionszeit von einigen wenigen Minuten bis einigen Dutzend Stunden.

Die so abgezogene Reaktionslösung wird in den oberen Bereich eines Gegenstrom-Kontakturms mit einer theoretischen Boden- bzw. Plattenzahl von 4 bis 100 Böden bzw. Platten ohne Druckfreisetzung, das heißt im wesentlichen unter dem gleichen Druck wie in der Reaktionszone, eingeführt. Wenn die theoretische Bodenzahl des Gegenstrom-Kontakturms weniger als 4 Böden beträgt, wird das Aldehydprodukt von nichtumgesetztem

Olefin begleitet, was unerwünscht ist. Wenn weiterhin die theoretische Bodenzahl mehr als 100 Böden beträgt, führt dies zu einer unnötigen Steigerung der Installationskosten.

Andererseits werden Kohlenmonoxid und Wasserstoff dem Turmboden zugeführt und im Gegenstrom mit der obigen Reaktionslösung, welche aus der Reaktionszone abgezogen worden ist, in Berührung gebracht, woraufhin das von der Turmspitze erhaltene, nichtumgesetzte Olefin zusammen mit dem Kohlenmonoxid und Wasserstoff der Hydroformylierungsreaktionszone rückgeführt wird. In diesem Fall werden die Betriebsbedingungen des Gegenstrom-Kontaktsturms so gehalten, daß die Verweilzeit in dem Gegenstrom-Kontakturm innerhalb 4 Stunden, vorzugsweise zwischen 0,01 und 4 Stunden, und die Turmbodentemperatur innerhalb eines Bereichs von 50 bis 150°C liegen, und die Verweilzeit und Turmbodentemperatur werden gegenseitig so eingestellt, daß der unter Anwendung der folgenden Gleichung berechnete Wert F höchstens 0,35, vorzugsweise 0,01 bis 0,35 beträgt:

$$F = \Theta \cdot \exp[10\,000((1/383) - (1/T + 273))]$$

worin  $\Theta$  die Verweilzeit (h) und T die Turmbodentemperatur (°C) sind, wodurch das nicht umgesetzte Olefin abgetrennt und aus der Reaktionslösung ohne wesentliche Desaktivierung des Rhodiumkatalysators (siehe Verfahren gemäß Anspruch 2) rückgewonnen werden kann. Wenn die Turmbodentemperatur des Gegenstrom-Kontaktsturms weniger als 50°C beträgt, neigt die Rückgewinnungsrate des nichtumgesetzten Olefins dazu, niedrig zu sein. Wenn sie andererseits 150°C überschreitet, besteht die Neigung zur Erhöhung der Nebenprodukte und die katalytische Aktivität des Rhodiumkatalysators neigt zur Verschlechterung, was unerwünscht ist.

Bei der vorliegenden Erfindung bedeutet die Verweilzeit  $\Theta$  die Turmboden-Verweilzeit der vom Kontakturmabgezogenen Flüssigkeit.

Wenn weiterhin solche Bedingungen angewandt werden, bei denen der durch die obige Gleichung berechnete Wert F 0,35 überschreitet, kommt es zu einer wesentlichen Desaktivierung des Rhodiumkatalysators, was unter dem Gesichtspunkt der praktischen industriellen Anwendung nachteilig ist.

Als ein anderes Verfahren zur Verhinderung der Desaktivierung des Rhodiumkatalysators kann man das Olefin am Boden des Gegenstrom-Kontaktsturms in der Weise vorhanden sein lassen, daß das Molverhältnis von Olefin/Rh mindestens 0,6 beträgt, vorzugsweise innerhalb des Bereichs von 1,0 bis 50 liegt, wodurch das der Erfindung zugrundeliegende Ziel erreicht werden kann (siehe Verfahren gemäß Anspruch 3). Bei Anwendung von Bedingungen, bei denen das Molverhältnis von Olefin/Rh weniger als 0,6 beträgt, kommt es als Ergebnis zu einer Verschlechterung der katalytischen Aktivität des Rhodiumkatalysators. Wenn andererseits dieses Molverhältnis zu hoch ist, wird das Olefin im Überschuß zugeführt.

Als Arbeitsweise, gemäß der man das Olefin am Boden des Gegenstrom-Kontaktsturms vorliegenlassen kann, kann ein Verfahren angewandt werden, bei dem das Olefin oder ein Gas- oder Flüssigkeitsstrom, welcher das Olefin enthält, teilweise dem Turmboden zugeführt wird, oder es kann ein Verfahren angewandt werden, bei dem ein Gegenstrom-Kontakturm mit einer theoretischen Bodenzahl, welche geringer ist als die zur vollständigen Rückgewinnung des nichtumgesetzten Olefins vom Kopf des Kontaktsturms erforderliche, theoretische Bodenzahl, eingesetzt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann durch eine Kombination der in den Ansprüchen 2 und 3 definierten Verfahren durchgeführt werden. Jedoch kann das Ziel der Erfindung, das heißt die Rückgewinnung des nichtumgesetzten Olefins ohne wesentliche Desaktivierung des Rhodiumkatalysators, in adäquater Weise durch Anwendung jedes dieser Verfahren erreicht werden.

Bei der vorliegenden Erfindung bedeutet "ohne wesentliche Desaktivierung des Rhodiumkatalysators", daß die Desaktivierungsrate des Rhodiumkatalysators nicht mehr als 1%/Tag beträgt.

Die das Aldehydprodukt enthaltende Katalysatorlösung, welche vom Turmboden des Gegenstrom-Kontaktsturms abgezogen wird, wird einem herkömmlichen Verfahren, wie etwa Destillation in einer nachfolgenden Stufe unterzogen, um das Aldehydprodukt abzutrennen, und die das Lösungsmittel und den Katalysator enthaltende Lösung kann der Hydroformylierungsreaktionszone rückgeführt werden.

Nachfolgend werden spezielle Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung unter Bezugnahme auf Beispiele näher erläutert.

#### Beispiele 1 bis 8 und Vergleichsbeispiele 1 bis 3

Unter Verwendung einer in Fig. 1 gezeigten Vorrichtung wurde eine Hydroformylierungsreaktion von Propylen durchgeführt. Hinsichtlich der Bedingungen der Katalysatorlösung in einer Leitung 12, betrugen Rh 330 mg/l und Triphenylphosphin (nachfolgend einfach als TPP bezeichnet) 21,1 Gew.-%. Der Reaktor 4 wurde bei 100°C unter einem Gesamtdruck von 16,15 barG (17 kg/cm<sup>2</sup>G) gehalten, Propylen (Leitung 1) wurde mit einer Rate von 7,5 kg/h zugeführt, worauf Butylaldehyd (Leitung 11) mit einer Rate von 11,8 kg/h gebildet wurde. Das verwendete Propylen (Leitung 1) besaß eine Reinheit von 99 Mol.-%, und das verwendete Wassergas (Leitung 2) war ein Gas mit H<sub>2</sub> + CO = 98,8% und einem H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis von 1,015. Diese wurden zugeführt, um den Druck des Reaktors 4 auf einem Wert von 16,15 barG (17 kg/cm<sup>2</sup>G) zu halten. Inertgas und ein Teil an nichtumgesetztem Material wurden von einem Abfluß 3 abgezogen. Die von dem Reaktor 4 abgezogene Reaktionslösung wurde durch eine Leitung 5 dem Kopf eines Gegenstrom-Kontaktsturms 15 zugeführt. Ein Wärmeaustauscher 18 wurde für die Erwärmung oder Kühlung verwendet, um die Einspeisungstemperatur zum Gegenstrom-Kontakturm einzustellen. Ein vom Kopf des Gegenstrom-Kontaktsturms 15 erhaltenes, nichtumgesetztes Olefin wurde über eine Leitung 17 zusammen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff zum Reaktor 4 rückgeführt. Weiterhin wurde der gebildete Aldehyd vom Boden des Gegenstrom-Kontaktsturms 15 abgezogen und durch eine Leitung 16 zu einem Gas-Flüssigkeits-Separator 6 und dann durch eine Leitung 8 zu einem

## DE 44 19 898 A1

Aldehyd-Abtrennturm 9 geführt. Abgase vom Gas-Flüssigkeits-Separator 6 und dem Turm 9 werden über die Ablässe 7 bzw. 10 abgezogen. Weiterhin war eine Leitung 20 vorgesehen, um Propylen zum Turmboden des Gegenstrom-Kontakturm 15 zuzuführen, sowie eine Leitung 19, um einen Teil eines Propylen enthaltenden Rückführgases zuzuführen.

Der Gegenstrom-Kontakturm wurde betrieben durch Änderung der Betriebsbedingungen des Kontakturms, wie in den Tabellen 1 und 2 angegeben, wobei die Desaktivierungsrate des Rhodiumkatalysators wie in den Tabellen 1 und 2 gezeigt war.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

|   |  | Beispiele |     |      |       |     |      |      |     |
|---|--|-----------|-----|------|-------|-----|------|------|-----|
| Gegenstrom-Kontakturm   | Theoretische Plattenzahl (Platten)         | 100       | 100 | 12   | 12    | 12  | 12   | 4    | 8   |
|   | Einspeisungstemperatur (°C)                | 100       | 100 | 165  | 165   | 165 | 165  | 155  | 165 |
|   | Turmkopfstemperatur (°C)                   | 89        | 89  | 151  | 147   | 147 | 149  | 140  | 147 |
|   | Turmbodentemperatur (°C)                   | 71        | 71  | 108  | 110   | 110 | 110  | 111  | 110 |
|   | PPY-Konzentration am Boden (ppm)           | 0         | 0   | 2060 | 115   | 118 | 968  | 864  | 118 |
|   | PPY/Rh-Molverhältnis am Boden              | 0         | 0   | 19,3 | 1,1   | 1,1 | 9,0  | 8,1  | 1,1 |
|   | PPY-Zuführung (kg/h) am Boden (Leitung 20) | 0         | 0   | 0    | 0,013 | 0   | 0    | 0    | 0   |
|   | Gasströmungsrate (Mol/h)                   | 0         | 0   | 94,6 | 0     | 1,1 | 11,2 | 0    | 1,1 |
| Rückführgas (Leitung 19)                                      | PPY-Konzentration (Mol-%)                  | -         | -   | 13   | -     | 27  | 23   | -    | 27  |
|   | Verweilzeit (h) am Boden                   | 0,4       | 4,0 | 0,4  | 0,4   | 0,4 | 0,4  | 0,4  | 2,0 |
| Wert F  |  | 0,02      | 0,2 | 0,35 | 0,4   | 0,4 | 0,4  | 0,43 | 2,0 |
| Desaktivierungsrate <sup>1)</sup> des Rh-Katalysators (%/Tag) |  | 1>        | 1>  | 1>   | 1>    | 1>  | 1>   | 1>   | 1>  |

1) Berechnet aus der Menge der gebildeten Aldehyde (Mol/g-Katalysator·h)

Tabelle 2

|   |                                    | Vergleichsbeispiele |     |              |
|---|------------------------------------|---------------------|-----|--------------|
|   |                                    | 1                   | 2   | 3            |
| Gegenstrom-Kontakturm   | Theoretische Plattenzahl (Platten) | 12                  | 100 | 100          |
|   | Einspeisungstemperatur (°C)        | 165                 | 150 | 220          |
|   | Turmkopfstemperatur (°C)           | 147                 | 127 | 212          |
|   | Turbodentemperatur (°C)            | 110                 | 100 | 150          |
|   | PPY-Konzentration am Boden (ppm)   | 0                   | 0   | 0            |
|   | PPY/Rh-Molverhältnis am Boden      | 0                   | 0   | 0            |
| PPY-Zuführung (kg/h) am Boden (Leitung 20)                    |                                    | 0                   | 0   | 0            |
| Rückführgas (Leitung 19)                                      | Gasströmungsrate (Mol/h)           | 0                   | 0   | 0            |
|   | PPY-Konzentration (Mol-%)          | -                   | -   | -            |
| Verweilzeit (h) am Boden                                      |                                    | 0,4                 | 2,0 | 0,4          |
| Wert F  |                                    | 0,4                 | 1,0 | 4,7          |
| Desaktivierungsrate <sup>1)</sup> des Rh-Katalysators (%/Tag) |                                    | 15                  | 5   | Desaktiviert |

<sup>1)</sup> Berechnet aus der Menge der gebildeten Aldehyde (Mol/g-Katalysator·h)

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das nichtumgesetzte Olefin aus der den Rhodiumkatalysator enthaltenden Reaktionslösung abgetrennt und rückgewonnen werden, ohne wesentliche Desaktivierung des Katalysators, und kann in wirtschaftlicher und wirksamer Weise der Reaktionszone rückgeführt werden. Somit ist das erfindungsgemäße Verfahren bei der industriellen Anwendung sehr vorteilhaft.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Aldehyds, umfassend die Umsetzung eines Olefins mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in einer Hydroformylierungsreaktionszone in Gegenwart eines Rhodiumkatalysators mit einer Organophosphorverbindung als einem Liganden, dadurch gekennzeichnet, daß eine aus der Hydroformylierungsreaktionszone abgezogene Reaktionslösung, welche ein nichtumgesetztes Olefin, ein Aldehydprodukt und den Katalysator enthält, im Gegenstrom mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in einem Kontaktturm in Berührung gebracht wird, um das nichtumgesetzte Olefin ohne wesentliche Desaktivierung des Rhodiumkatalysators abzutrennen und rückzugewinnen, und daß das rückgewonnene, nichtumgesetzte Olefin zusammen mit dem Kohlenmonoxid und dem Wasserstoff der Hydroformylierungsreaktionszone zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gegenstromkontakt dadurch ausgeführt wird, daß die Verweilzeit in dem Kontaktturm innerhalb 4 Stunden und die Turmbodentemperatur innerhalb eines Bereichs von 50 bis 150°C gehalten und die Verweilzeit sowie die Turmbodentemperatur gegenseitig so eingestellt werden, daß der Wert F, welcher unter Anwendung der folgenden Gleichung berechnet wird, höchstens 0,35 beträgt:

$$F = \Theta \cdot \exp[10\,000((1/383) - (1/T + 273))] ]$$

worin  $\Theta$  die Verweilzeit (h) und t die Turmbodentemperatur (°C) bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gegenstromkontakt in Gegenwart des Olefins am Turmboden des Kontaktturms durchgeführt wird, so daß das Olefin/Rh-Molverhältnis mindestens 0,6 beträgt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gegenstromkontakt in Gegenwart des Olefins am Turmboden des Kontaktturms durchgeführt wird, so daß das Olefin/Rh-Molverhältnis innerhalb des Bereichs von 1,0 bis 50 liegt.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Olefin am Turmboden des Kontaktturms in der Weise vorliegen läßt, daß das Olefin oder ein Gas- oder Flüssigkeitsstrom, welcher das Olefin enthält, teilweise dem Turmboden zugeführt wird.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Olefin Ethylen verwendet wird, und das Aldehydprodukt Propanal ist.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Olefin Propylen verwendet wird und das Aldehydprodukt n-Butanal und Isobutanal ist.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Olefin Buten verwendet und das Aldehydprodukt eine Mischung aus linearem Pentanal und verzweigten Pentanalen ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



- Leerseite -

# FIGUR 1

